

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平3-127459

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 M 4/90  
4/88

識別記号

府内整理番号

M 7623-5H  
K 7623-5H

⑩公開 平成3年(1991)5月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑥発明の名称 硼酸型燃料電池の電極触媒

⑦特 願 平1-264305

⑧出 願 平1(1989)10月11日

⑨発明者 榎 本 博 文 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑩出願人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑪代理人 弁理士 山 口 巍

## 明細書

1.発明の名称 硼酸型燃料電池の電極触媒

## 2.特許請求の範囲

1) 白金にバナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、アルミニウムの少なくとも一つを含む白金合金をカーボン粉末に担持した触媒を用いて、この触媒を白金に添加する前記金属元素の溶解可能な酸の希釈水溶液で処理し、前記カーボン粉末表面に白金合金と遊離して付着した前記金属元素を溶解して、その付着量を低減したことを特徴とする硼酸型燃料電池の電極触媒。

## 3.発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は硼酸型燃料電池の電極触媒に関する。

## (従来の技術)

通常硼酸型燃料電池のガス拡散電極は電気伝導性に優れた多孔質カーボンを基材として用い、この上に貴金属を担持した触媒粉末と弗紫樹脂を混合した触媒層を形成する。

硼酸型燃料電池はこの触媒層で、ここに供給さ

れる反応ガスの酸素または水素と硼酸電解液および触媒の三相共存が均一に起きることにより、電気化学的反応を直接電気エネルギーとして取り出す装置である。この電極反応において触媒は極めて重要な役割を果たしており、燃料電池の出力と寿命に対して触媒の活性度と安定性を高めることが要點となる。

従来硼酸型燃料電池の電極触媒には、高価の白金に対して耐触性のよい白金(Pl)が用いられているが、さらに高い活性度と安定性を付与するために、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)などの少なくとも一つを含む白金合金を担持した電極触媒も用いられる。

この白金合金担持触媒は次のようにして作製される。まず白金をカーボンに担持した白金触媒を、上述のバナジウム、クロム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、アルミニウムなどの白金と合金させる金属成分の硝酸塩水溶液中に添加し、水酸化ナトリウムやアンモニア水などのアルカリ剤を用いて、

これら金属成分の水酸化物としてカーボン表面に担持されている白金上に析出させ、さらに沪過水洗、乾燥を行ない窒素気流中で800~1000℃の熱処理を施すことにより白金合金を担持した電極触媒を得ることができる。

第2図は白金合金と単に白金のみを担持した電極触媒について、これらを用いた電池の電流-電圧特性を比較した経図である。第2図の曲線Ⅰが白金合金の場合であり、曲線Ⅱが白金単独の場合を表わす。第2図のように白金合金担持触媒は白金単独の触媒に比べて活性度が増すので、電池の電流-電圧特性は大幅に向向上することが知られている。また、前記の合金化金属元素は複合添加しても同様の効果を得ることができる。

しかし、白金合金担持触媒を使用するとき、次のような問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

例えば白金とバナジウムの合金担持触媒をつくるには、前述の方法において白金に対してバナジウムを原子比で当量となる量を添加し、熱処理

その結果、電池は磷酸電解液の腐れに起因する特性低下をもたらすことになる。

本発明は上述の点に鑑みてなされたものであり、その目的は磷酸電解液に対して電極反応に関与しない領域が腐れることなく、高寿命特性を有する磷酸型燃料電池の白金合金を担持した電極触媒を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記の課題を解決するために、本発明の電極触媒はカーボン粉末に白金合金を担持した触媒を、白金に添加する金属元素を溶解することが可能な酸の希釈水溶液で処理し、カーボン粉末表面に白金合金と遊離して付着した添加金属元素を溶解することにより、その付着量を低減したものである。

〔作用〕

本発明の電極触媒は上記の酸処理を行なったために、白金と合金化することなく遊離してカーボン担体表面に付着している金属が溶解されてその付着量を減じ、白金合金の担持量は変わらずに保持されており、この電極触媒を磷酸型燃料電池に

することにより白金とバナジウムが溶け合って合金を形成するのであるが、実際には白金と合金化しないバナジウム粒子がカーボン表面に析出して付着し、単独で残るようになる。

磷酸電解液は触媒層内の弱導水性である触媒を溶かしながら浸透して行くが、カーボン表面に付着した白金と合金化していない金属粒子は、カーボンよりもさらに磷酸に対して腐れやすいことから、例えば白金とバナジウムとの合金を担持した電極触媒を作製したとき、白金-バナジウム合金粒子、白金粒子、金属バナジウム粒子の3種類がカーボン表面上に存在した場合、電気化学的に磷酸を必要とする白金-バナジウム合金粒子近傍だけでなく金属バナジウム粒子が単独に存在するカーボン表面も腐らしてしまい、電池の運転初期から磷酸の腐れが進行した状態となる。このような状態で触媒が電池の作動条件である200℃前後の高温磷酸中に曝されると、当然のことながら白金に比べて耐磷酸性に劣るバナジウムの溶解が起き、バナジウムと磷酸との反応生成物を生ずる。

用いたとき、磷酸電解液は運転初期にカーボン担体表面上の白金合金粒子にのみ作用し、遊離金属が単独に存在している従来の電極触媒に比べて磷酸電解液に対する導水性が高められる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づき説明する。

既に述べたように、白金合金を担持した電極触媒は白金と合金化させる金属成分が、白金と合金化しないままカーボン担体表面に存在し、これが電池の運転初期から電解液の腐れを促進するのであるから、このカーボン担体表面に単独で存在する金属成分を除去しその付着量を減らせばよい。

白金合金を担持した電極触媒を作製する方法は、既に述べた通りであるからその説明を省略するが、本発明はその後にこの電極触媒に酸処理を施し、白金と合金化せずにカーボン担体表面に付着している金属成分を溶解除去したものである。

酸処理に用いる酸は硫酸もしくは硝酸の3N水溶液を調製し、この浴液中に白金合金を担持した電極触媒を混合して40~70℃で2~5時間攪拌処

理する。このようにして得られた電極触媒の金属成分分析結果を無処理の場合との比較で第1表に示す。第1表はカーボン担体に付着している金属を重量%で表わしており、残部はカーボンである。

第1表

No.	酸処理	Pt(wt%)	白金に添加した金属(wt%)		
			V	Cr	Ni
1		1.0.1	3.0	...	...
2	無処理	1.0.0	...	3.6	...
3		1.0.2	...	...	4.0
4		1.0.3	2.1	...	...
5	3.0規定 $H_2SO_4$	1.0.3	...	2.9	...
6		1.0.4	...	...	2.5
7		1.0.2	2.6	...	...
8	3.0規定 $HNO_3$	1.0.2	...	3.1	...
9		1.0.4	...	...	2.9

第1表の結果から酸処理を行なっても白金の担持量はほぼ一定で変化がなく、白金合金から遊離して担体に付着する添加金属の量に減少が生じて

元素を酸処理して除去し、その付着量を低減させたために電極触媒の浸水性が高く、電池運転の初期から電極触媒の反応に関わらない部分が電解液で濡れてしまうという現象がなくなり、その結果、超時間の運転における特性低下を小さくすることができたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電極触媒を用いた磷酸型燃料電池の単セルにおける出力電圧の経時変化を従来の電極触媒を用いた場合との比較で示した線図、第2図は白金合金と白金のみを担持した電極触媒とについて、これらを用いた磷酸型燃料電池の電流-電圧特性を比較して示した線図である。

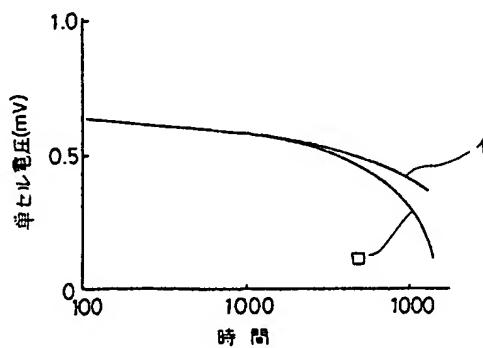
代理人弁理士 山口 勝

いることがわかる。

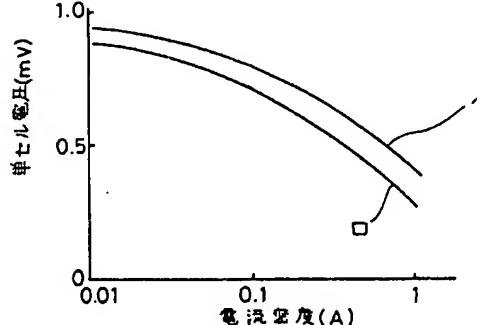
第1図は本発明により得られた白金合金を担持した電極触媒を用いた磷酸型燃料電池の単セルにおける出力電圧の経時変化を示した線図であり、比較のために酸処理を行なっていない従来の電極触媒を用いた場合についても併記してある。第1図における曲線1が本発明の触媒、曲線2が従来の触媒を用いたものであることを表わす。第1図のように、本発明の電極触媒を用いた単セルは、ほぼ1000時間を超えると従来に比べて出力電圧の低下が小さい。このことは本発明の電極触媒は、電気化学的反応に関与しない領域が初期状態には電解液で濡れないことに起因するものである。

#### 〔発明の効果〕

カーボンに白金合金を担持した磷酸型燃料電池の電極触媒は、白金に添加する金属元素が一部合金化されないまま単独にカーボン表面に析出しており、これが電解液に濡れやすく電池の特性を低下させる原因となっていたが、本発明では実施例で述べたように、担体表面に単独に存在する金属



第1図



第2図

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03127459  
PUBLICATION DATE : 30-05-91

APPLICATION DATE : 11-10-89  
APPLICATION NUMBER : 01264305

APPLICANT : FUJI ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : ENOMOTO HIROBUMI;

INT.CL. : H01M 4/90 H01M 4/88

TITLE : ELECTRODE CATALYSTS FOR PHOSPHORIC ACID TYPE FUEL CELL

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance water repellent properties in a range which has nothing to do with electrical reaction to electrolyte by preventing metals to be added to platinum from being isolated while being adhered to carbon carriers in catalysts wherein platinum alloys are carried by carbon powder.

CONSTITUTION: At least one out of vanadium, chrome, nickel, cobalt, iron, copper and aluminum is alloyed with platinum so as to be carried by carbon powder so that catalysts are thereby produced. Additive metals which are not alloyed with platinum, whereas being isolated on the surface of carbon powder, are dissolved so as to be removed by the dilute solution of acid which dissolves these additive metals. This causes remaining additive metals isolated on the surface of carbon powder to prevent the occurrence of leakage electrolyte from the beginning of battery operations because of their combining power with phosphoric acid.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio